SYNERGYSTIC BLEND OF AMINE/AMIDE AND ESTER/ALCOHOL FRICTION MODIFYING AGENTS FOR IMPROVED FUEL ECONOMY OF AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

Patent number:

JP5509125T

Publication date:

1993-12-16

Inventor:
Applicant:
Classification:

- international:

C10M133/02; C10M141/06; C10M133/00; C10M141/00;

(IPC1-7): C10M141/06; C10M141/06; C10M129/72; C10M129/72; C10M129/76; C10M129/76; C10M133/16; C10M133/16; C10M141/06; C10M141/06; C10N30/06;

C10N30/06; C10N40/25; C10N40/25

- european:

C10M133/02; C10M141/06

Application number: JP19910514276T 19910730 Priority number(s): US19900560839 19900731

Report a data error here

Also published as:

WO9202602 (A1) /

EP0553100 (A1)

EP0553100 (B1)

CA2086757 (C)

Abstract not available for JP5509125T

Abstract of corresponding document: WO9202602

The fuel economy of an internal combustion engine can be improved by adding to the lubricating oil used to lubricate the crankcase of said engine a synergistic blend of amine/amide and ester/alcohol friction modifying agents.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫公表特許公報(A)

平5-509125

@公表 平成5年(1993)12月16日

⑤Int. Cl. ⁵C 10 M 141/06

識別記号

庁内整理番号 9159-4H※ 審 査 請 求 未請求 予備審査請求 有

K

部門(区分) 3(3)

(全 12 頁)

会発明の名称

内燃機関の燃料の経済性を改善するための、アミン/アミド及びエステル/アルコール 膣線緩和剤の相乗性ブレンド

和特 願 平3-514276

❷❷出 願 平3(1991)7月30日

函翻訳文提出日 平 5 (1993) 1 月19日

❸国際出願 PCT/US91/05392

@国際公開番号 WO92/02602

囫国際公開日 平4(1992)2月20日

優先権主張

図1990年7月31日図米国(US)⑨560,839

@発明者

ヨネト、ヤスヒコ

ツ・インク

神奈川県藤沢市渡内309-4

の出 願 人

エクソン・ケミカル・パテン

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07036、リンデン、イー

スト・リンデン・アベニユー 1900

四代 理 人

弁理士 山崎 行造 外2名

の指定 国

AT(広域特許), BE(広域特許), CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域特計), FR(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), IP, LU(広域特許), NL(広域特許), SE(広域特許)

最終質に続く

請求の範囲

- 2. 当該アミド/アミン摩擦緩和剤及び当該エステル /アルコール摩擦緩和剤の各々が、全炭素原子数約 7乃至約24の酸の一以上から製造される、請求項1に 記載の摩擦緩和剤のブレンド。
- 3. 当該アミン/アミド摩擦銀和剤及び当該エステル /アルコール摩擦緩和剤の各々が、イソステアリン酸、 オレイン酸、リノール酸、リシノール酸及びそれらの 混合物からなる群から選ばれる酸から製造される、請 求項2に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。
- 』4. 当該ポリアミンが、式:

(式中、R及びR・は、水素、C1万至C23の直顧又は 分枝連鎖のアルキル基、C1万至C12アルコキシC3万 至C6アルキレン基及びC1万至C12アルキルアミノ C2万至C6アルキレン基から成る群から独立に選ば れ、各 s は、2 万至6の同じ又は異なる数であり、 t は、0 から10までの数であるが、第一又は第二アミノ メニ以上存在するように、t=0のときはR又は R・の少なくとも一つはHでなければならないことを 条件とする)

で表される脂肪族飽和アミンを含む、精求項第1項に 記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

- 5. 当版ポリアミンが、1.2-ジアミノエタン、1.3-ジアミノブロパン、1.4-ジアミノブタン、1.6-ジアミノへキサン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1.2-プロピレンジアミン、ジー(1.2-プロピレン)トリアミン、ジー(1.3-プロピレン)トリアミン、N.N-ジメチルー1.3-ジアミノブロパン、N.N-ジー(2-アミノエチル)エチレンジアミン及びN-ドデシルー1.3-プロパンジアミンから成る群から遺ばれる、請求項4に記載の、屋旗緩和刺のブレンド。
- 6. 当該多価アルコールが、炭素原子数 3 乃至15、そしてヒドロキシル基の数が 3 以上の脂肪族アルコールで

特表平5-509125 (2)

ある、錦求項1に記載の、摩擦緩和剤のプレンド。
7. 当該多価アルコールが、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、マンニトール、ソルビトール、1.2.4-ヘキサントリオール及びテトラヒドロキシベンタンから成る群から選ばれるアルコールである、鏡求項6に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

8. 当該多価アルコールが、式:

[式中、 X はアルキル又はヒドロキシアルキル基であり、アルキル基の炭素原子数は 1 乃至 3 であり、一以上の X 置接基は式: (CB₂)_n0B (式中 n は 1 乃至 3 である)で表わされるヒドロキシアルキル基である)で表わされる 2.2-二 置換 -2- アミノ-1- アルカノールである]、 請求項 1 に記載の、摩擦緩和剤のブレンド。

- 9. 当該アミノアルコールがトリス(ヒドロキシメチル) アミノメタンを含む、請求項8に記載の、摩擦緩和剤 のブレンド。
- 10. 主要量の商滑粘度の油、組成物の全重量を基準にして約0.01万至約2重量%のアミン/アミド摩銀級和割、及び約0.01万至約2重量%のエステル/アルコール摩擦改良剤を含む油性組成物であって、当該アミド/アミン摩擦緩和剤が、全炭素原子数約6万至約36の線状又は分枝の、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一

8B \$172 **\$**

内燃機関の燃料の経済性を改善するための、アミン/ア ミド及びエステル/アルコール摩擦緩和剤の相乗性ブレ ンド

発明の背景

発明の分野

本発明は、内燃機関の燃料経済性を改善する方法に関し、そして、そのような結果を達成するために内燃機関のクランクケース潤滑油に添加する摩擦緩和剤の相乗性プレンドに関する。摩擦緩和剤の相乗性プレンドは、

- (a) 例えば、オレイン酸及び/又はイソステアリン酸のようなカルボン酸と、 ジエチレントリアミン又は テトラエチレンペンタミンのようなアミンとの反応 により生成するアミン/アミド 摩擦 緩和 刺及 び
- (b) グリセリンモノオレエート及び/又はグリセリンモノリシノレエートのようなエステル/アルコール 摩板緩和刺

の組合わせを含む。摩擦緩和剤の相乗性プレンドを用いることにより摩擦の達成され増大された減少により階層 IIの燃料経済性を満たす、エンジン潤滑油の配合が可能 になる。

従来技術の説明

化石燃料資源の先細り及びそのような燃料の必然的価

以上と、窒素原子数約2万至約12のポリアミンの一以上との反応により製造されており、そして当該エステル/アルコール庫譲緩和剤が、全炭素原子数約6万至約36の線状又は分枝、飽和又は不飽和の脂肪族カルボン酸の一以上と多価アルコールの一以上との反応により製造されている、油性組成物。

- 12. クランクケースに請求項10に記載の潤滑モーター油 組成物を添加することを含む、クランクケースを備え る内燃機関により駆動される車の燃料経済性を改善す る方法

格上昇に対する恒常的恐れが、大気に吐き出す有難な放出物の量を減少させることに対する国の命令による要求と相俟って、燃料の経済性、特に自動車の燃焼機関の燃料経済性を改善することに多大な関心を呼び起こしている。

このような関心が、より清潔な燃焼組成物の発見及び 優れた燃料経済性、すなわち、燃料のガロン当り車のよ り高い走行マイル数、をもたらす多種の燃料及び/又は エンジン潤滑油組成物の発見に導いている。

米国特許第4.584.112 号に関示されている、このような発見の一つは、内燃機関のクランクケースを、配滑粘度の炭化水 煮油、 kg 当り15万至25ミリモルの亜鉛0.0-ジ(2-エチルヘキシル) ホスホロジトエート (phosphorodithoate) 及び0.25万至2重量%のペンタエリトリトールモノオレエートで本質的に構成される配滑油組成物で潤滑することを含む。

米国特許第4、492、640 号及び4、492、642 号も、 内燃装 個における燃料消費を減少させる方法を開示している。 これらの特許はいずれも、 摩擦減少化合物を内燃機関用の耐滑及び/又は燃料組成物に添加することを開示している。 米国特許第4、492、640 号に開示されている 摩擦 スルフィドの混合物のホウ素誘導体を含み、 一方、 米国特許第4、492、642 号に開示されている摩擦減少化合物は、 ホウ酸処理剤と、 アンモニアと化合させたヒドロカルビ

ルエポキシドとの反応による生成物を含む。

米国特許第4、512、903 号は、さらに別の摩擦減少化合物、すなわち、モノー又はポリーヒドロキシー便換の脂肪族モノカルボン酸及び第一又は第二アミンから製造されるアミドを含む潤滑組成物を開示している。

オートマチックトランスミッション、すなわち、連統 可変トランスミッションにおいて又は農業用トラクター の湿式クラッチ、又は湿式(Tet)プレーキを含む部品 用潤滑油として、基油及び摩擦緩和剤を含む潤滑油組成 物を使用することが、欧州特許出願第286.996 号に開示 されている。その欧州特許出顧の潤滑油組成物に用いら れる摩擦改良化合物は、燐酸エステル、亜燐酸エステル、 燐酸エステルのアミン塩、亜燐酸エステルのアミン塩、 ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリトリトール脂肪 酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、トリメチロー ルプロパン脂肪酸エステル、グリコール脂肪酸エステル、 カルボン酸、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル、 カルボン酸の金属塩、脂肪及び油、高級アルコール及び 硫黄含有化合物のような摩擦緩和剤を含むと述べられて いる。開示されている多くの摩擦緩和剤は単独で又は互 いに組合わせて用いることができる。この欧州特許出願 には、凮滑油組成物は、優れた摩擦特性を示し、経時的 に殆ど変化せず、そして、酸化に対する優れた安定性を 特徴とすると記載されている。しかし、開示されている 潤滑油組成物を、クランクケースの潤滑剤として用いる

ンペンタミンの反応生成物のようなアミン/アミドの
0.01万至約2.0 重量%を、グリセリンモノオレエートのようなエステル/アルコールの約0.01万至約2.0重量%
と組合わせて、内燃機関のクランクケースを潤滑するために使用する他の標準的潤滑油組成物に添加する場合、燃料の経済性における顕著な改善が連成されることが今や見出だされた。

従って、本発明は、潤滑粘度の油及び、酸又は酸混合物とポリアミンとの反応により製造される化合物(A)の一以上及び酸又は酸の混合物とポリオールとの反応により製造される化合物(B)の一以上との相乗性ブレンドを含むクランクケース潤滑油組成物を提供する。

本発明は又、 酒滑油及び、 アミン/アミド及びエステル/アルコール摩擦緩和刺の相乗性プレンドを含む 副滑 添加刺濃縮物を提供する。 本発明はさらに、 摩擦緩和剤の相乗性プレンドが内燃機関の燃料消費の減少を促進することを企図している。 それ故、 本発明は、 このような機関のクランクケースに、 本明細書に関示する摩擦緩和の の相乗性 プレンドを含有する 酒滑組成物を添加することを含む、 内燃機関の燃料経済性改善方法を提供する。 特定の実施態様の詳細な説明

前述の通り、本発明の、摩擦緩和剤の相乗性ブレンドは、(A) アミン/アミド摩擦緩和剤及び(B) エステル/アルコール摩擦緩和剤を含む。

アミン/アミド摩擦緩和剤は、酸又は酸の混合物をポ

ことは示唆されていないし、燃料の経済性に対し考えられる効果について何も説明されていない。

類似の開示が日本の出頭公開第60-173097 号に記載さ れている。この日本の出願公開は、オートマチックトラ ンスミッションに有用であり、そして、基油及び摩擦線 和剤を含む潤滑油組成物を開示している。その潤滑油組 成物は、酸化及び経時的性質の変化に対し高い安定性を 示し、低いシフトショック(shift shock)及び高いト ランスミショントルク及び耐蝕性を示す。日本出願公開 に開示されている摩擦緩和刺は、燐酸エステル、亜燐酸 エステル又はそれらのアミン塩、ソルビタン、ペンタエ リトリトール、グリセリン、トリメチロールプロパン、 又はグリコールの脂肪酸エステル、カルボン酸又はそれ らのアミド、エステル又は金属塩及び、脂肪又は油、高 級アルコール又は硫黄含有化合物を含む。日本出願公開 は、商滑油組成物を内燃機関のクランクケースに添加す ることの可能性について説明しておらず、燃料の経済性 について何も説明していない。

図面の説明

第一図は、対照のHR油を使用する場合に比較してエネルギー節約油(Energy Conserving oil)又はエネルギー節約Ⅱ型油を使用する場合に得られる効率における変化の百分率をグラフにより表すものである。

発明の概要

脂肪酸(例えば、イソステアリン酸)とテトラエチレ

リアミン又はそれらの混合物と反応させることにより製造できる。ポリアミンとの反応に適切な酸は、全炭素原子数約6万至約36、一般的には炭素原子数約7万至約24、そして好ましくは、炭素原子数約14万至約20の脂肪酸を含む。酸は額状又は分枝、そして飽和又は不飽和のものでよい。リノール酸二量体のような二量体もまた有用でもま

ポリアミンとの反応に通切な酸の例は次の通りであるがこれに限定しない:路酸、イソ吉草酸、カブロン酸、ヘブタン酸、2-エチルヘキサン酸、カブリル酸、ペラルコン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、エイコソン(eicosoic)酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、ベヘン酸、エルカ酸、ベヘノール(behenolic)酸、リノール酸二量体、ココナツ油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、タル油脂肪酸等及びそれらの混合物。好ましい酸又は酸の混合物の全炭素原子数は、平均約7万至約24、そしてより好ましくは約14万至約20でなければならない。

リシノール酸のようなヒドロキシ脂肪酸の使用が特に 好ましいことが見出だされている。本発明のアミン/アミド及びエステル/アルコール摩擦緩和剤の製造においてヒドロキシ脂肪酸を使用するとき、例外的な性能特性の得られる理由は完全には理解されていないが、摩擦緩和剤のヒドロキシ脂肪酸部分の炭素連顧内の一又はそれ より多くのヒドロキシ基の故に摩擦緩和剤の隣接分子間に、より強い凝集力が存在し、その結果界面の潤滑がよ り有効になると考えられる。

(式中、R及びR・は、水素、C1万至C23の直顧又は分枝違随のアルキル基、C1万至C12アルコキシC2万至C4アルキレン基、C1万至C12アルキルアミノC2乃至C4アルキレン基から成る群から独立に選ばれ、各 s は、2 乃至 6、好ましくは、2 乃至 4 の同じ又は異なる数であり、そして t は 0 乃至 10、好ましくは2 乃至 7 の数である。もし、t = 0 の場合、第一又は第二アミノ基が少なくとも二つ存在するためにR又はR・の少なくとも一つはHでなければならない)

ダソリン、N- (2-アミノエチル) ピペラジン等を含むが これに限らない。

有用なアミンは式:

NB₂-アルキレン-(0-アルキレン) -_m NB₂ (エ) (式中、mは約3乃至70、好ましくは10乃至35の値を 有する) 及び

$$R - \frac{1}{1} T N + V V - (-0 - T N + V V -) - \frac{1}{n} - \frac{NR}{2}$$
 (N)

(式中、nは、nの全合計が約3乃至約70、そして好ましくは約6万至約35であるという条件で約1乃至40の値を有し、Rは、炭素原子数が10までの多価の飽和炭化水素基であり、aは3乃至6の数である)

で扱されるようなポリオキシアルキレンポリアミンも含

のアミンを含む、脂肪族の飽和アミンである。

適切なアミン化合物の例は次の通りであるがこれに限定しない:1.2-ジアミノエタン、1.3-ジアミノプロパン、1.4-ジアミノブタン、1.5-ジアミノヘキサン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンのようなポリエチレンアミン、1.2-プロピレン)トリアミン、ジー(1.3-プロピレン)トリアミンのようなポリプロピレンアミン、N.N-ジメチル-1.3-ジアミノブロパン、N.N-ジー(2-アミノエチル)エチレンジアミン、N-ドデシルー1.3-プロパンジアミン、ジー及びトリー牛脂アミン、N-(3-アミノブロピル)モルホリンのようなアミノモルホリン等。

その他の有用なアミン化合物は次のものを含む: 1.4-ジ(アミノメチル)シクロヘキサンのような指環式 ジアミン及びモルホリン、イミダソリン及び一般式:

(式中、G は水素及び炭素原子数1乃至3のオメガー (非第三) アミノアルキレン基から成る群から独立に 選ばれ、そしてpは1乃至4の数である)

のN-アミノアルキルピペラジンのような複素環式化合物 を含む。このようなアミンの例は 2- ペンタデシルイミ

む。 式 Ⅲ 又 は Ⅳ の ア ル キ レ ン 基 は 、 炭 業 原 子 数 約 2 乃 至 7 、 そ し て 好 ま し く は 約 2 乃 至 4 の 直 額 又 は 分 枝 連 額 で あっ て よ い 。

前述のポリオキシアルキレンポリアミン、好ましくは、ポリオキシアルキレンジアミン及びポリオキシアルキレンシアミン及びポリオキシアルキレントリアミンは、約200 乃至約4.000 そして好ましくは、約400 乃至約2.000 の範囲内の平均分子量を持つ。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンは、ポリオキシエチレンジアミン及びポリオキシブロピレントリアミンを含み、平均分子量は約200 乃至2.000 の範囲である。ポリオキシアルキレンポリアミンは市販されており、例えば、ジェファーソン・ケミカル・カンパニー・インコーポレテッド(Jefferson Chemical Company Inc.)から「ジェファミンズ(Jeffamines)D-230、D-400、D-1000 、D-2000、T-403」などの商品名で入手できる。

なおその他の有用なアミンは、式:

[式中、Zは $-CE_2CE_2CE_2$ - $(CE_2CE_2CE_2CE_2$ - E_2 -

で一般化できるものである。

その他のアミンには、C」2乃至C20のアルキル、C。

アミンは、10万至95重量%の酸物質を含有する油溶液を、約160 乃至200 ℃、好ましくは180 乃至190 ℃に一般的には2万至6例えば3乃至5時間、希望量の水が除去されるまで加熱することにより酸物質例えば、オレイン酸と容易に反応する。

アミンは、酸物質からアミドを生成するのに有効ないかなる量においても使用してよいが、アミンと酸を、約1:10乃至1:1、好ましくは約1:4万至2:3の酸アミン当量比において接触させるのが一般的である。

エステル/アルコール摩擦緩和剤は、酸又は酸の混合物をポリオール又はそれらの混合物と反応させることにより製造できる。使用するのに透切な酸は前述の酸を含む。

ドロキシエチル)-シクロヘキサン、1.4-ジヒドロキシ-2- ニトロ- フタン、1.4-ジ-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゼン、グルコース、ラムノース、マンノース、グリセルアルデヒド及びガラクトース等のような炭水化物、ジー(2- ヒドロキシエチル) アミン、トリー(3-ヒドロキシブロビル) アミン、N.N'- ジー(ヒドロキシエチル)-エチレンジアミンのようなアミノアルコール、アリルアルコールとスチレンとの共重合体、N.N'- ジー(2-ヒドロキシエチル) グリシン及びそれらの低級一価- 及び多価-脂肪族アルコールなどとのエステルを含む。

脂肪族アルコールの中に、ポリエチレンオキシドの反復単位のようなエーテル基を含むアルカンポリオールならびにヒドロキシル基が3以上であり、その中の11人が、オクタン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、ドデカノンはタル油酸のような、炭栗原子が8乃至約30のモノカルボン酸によりエステルになる。このようなのにエステルが8円ルコールの色は、ソルビトールのモノオールのモノステアレート、ソルビトールのジステアレート、ひびエリトリトールのジドデカノエートである。

発明において用いられるアルコールには、チオビスエタノール及びアミノアルコールのような窒素又は硫黄含有アルコールも含まれる。

有用なアミノアルコール化合物は、ヒドロキシル基の

本発明においてよ用するポリオールは、炭素原子数が 約100 以下そしてヒドロキシル基の数が約2万至約10の 脂肪族多価アルコールを含む。これらのアルコールは標 造及び化学組成において全く多様なものであってよく、 例えば、これらは、屋換又は非置換、封額又は非封鎖、 分枝連鎖又は直鎖のもの製希望に応じて使用できる。代 表的なアルコールは、エチレングリコール、プロピレン グリコール、トリメチレングリコール、プチレングリコ ールのようなアルキレングリコール及び、ジエチレング リコール、トリエチレングリコール、テトラエチレング リコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレング リコール、ジプチレングリコール、トリプチレングリコ ールのようなポリグリコール及び、アルキレンラジカル の炭素原子数が2乃至約8のその他のアルキレングリコ ール及びポリアルキレングリコールを含む。その他の有 用な多価アルコールは、グリセロール、グリセロールの モノメチルエーテル、ペンタエリトリトール、ジペンタ エリトリトール、トリペンタエリトリトール、9.10- ジ ヒドロキシステアリン酸、9.10- ジヒドロキシステアリ ン酸のエチルエステル、3-クロロ-1.2- プロパンジオー ル、1.2- ブタンジオール、1.4- ブタンジオール、2.3-ヘキサンジオール、2.3-ヘキサンジオール、ピナコール、 テトラヒドロキシペンタン、エリトリトール、アラビト ール、ソルビトール、マンニトール、1.2-シクロヘキサ ンジオール、1.4-シクロヘキサンジオール、1.4-(2- ヒ

数が 2 乃至 3 であり、炭素原子の総数が 4 乃至 8 の 2.2-二直接 -2- アミノ-1- アルカノールを含む。このアミノ アルコールは式:

(式中、 X は、 アルキル基の炭素原子数は 1 乃至 3 であるアルキル又はヒドロキシアルキル基であり、 X 履換基の少なくとも一つ、好ましくは両方が、 n を 1 乃至 3 とする、 (CB_{2)n}0Bの構造のヒドロキシアルキル基である)により表される。このようなアミノアルコールの例は、2-アミノ-2-メチル-1.3- プロパンジオール、2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1.3-プロパンジオールを含む。 モレモ 後者は、 T H A M 、すなわち、 トリス (ヒドロキシメチル)アミノメタンとしても知られる。 T H A M は、 その有効性、入手性及び低価格の故に特に好ましい。

エステル中間体の好ましい種類は、炭素原子数 20までの脂肪族アルコール、特に炭素原子数 3 乃至 15の脂肪族アルコール、特に炭素原子数 3 乃至 15の脂肪族アルコールから製造されるものである。 この種類のアルコールは、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、 ジベンタエリトリトール、 トリベンタエリトリトール、 アラビノース、1.7-ヘブタンジオール、2.4-ヘブタンジオール、1.2.4-ヘキ

サントリオール、1.2.5-ヘキサントリオール、2.3.4-ヘキサントリオール、1.2.3-ブタントリオール、1.2.4-ブタントリオール、キナ酸、2.2.6.6-テトラキス(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサノール、1.10-デカンジオール、ジギタロース等を含む。ヒドロキシル基の数が3以上であり、炭素原子数15までの脂肪族アルコールから製造されたエステルが特に好ましい。

本発明において使用するエステル/アルコール摩擦減少剤を製造するのに特に好ましい多価アルコールの種類は、炭素原子数が、3万至15、特に3万至6であり、ヒドロキシル基の数が3以上の多価アルカノールである。このようなアルコールは、すでに詳細に記述したアルコールにおいて例示され、そして、グリセロール、エリトリトール、ペンタエリトリトール、マンニトール、ソルピトール、1.2.4-ヘキサントリオール及びテトラヒドロキシペンタン等により代表される。

ポリオール成分は、反応器内のポリオールと酸の混合物を溶媒不存在下で約130 ℃乃至約180 ℃、一般的には約140 ℃乃至約160 ℃、そして好ましくは、約145 ℃乃至約150 ℃の温度において、反応を行わせるのに十分な時間、一般的には約4 乃至約6時間加熱することにより、酸成分、例えばリシノール酸又はオレイン酸と容易に反応させることができる。粘度及び/又は反応速度を制御するため、任意に、酸、ポリオール及び/又は生成するエステル/アルコール製品のための溶媒を用いてよい。

関のクランクケース潤滑油として従来使用されている基 油を含む。このような基油としては、天然のものの方が より大きい利益を与えるが、天然品又は合成品でよい。

従って、本発明の添加剤の相乗性ブレンドを、ジカルボン酸のアルキルエステル、ポリグリコール及びアルコール、ポリーαーオレフィン、アルキルベンゼン、燐酸の有機エステル、ポリシリコーン油等のような合成基油の中に組み込むのが適切である。

天然基油は、原油の起源、例えば、パラフィン系、ナフテン系、混合、パラフィン・ナフテン系等に関し、ならびにそれらの製造、例えば、蒸留範囲、直留又は分解、水添精製、溶媒抽出等に関し広範囲に異なる鉱物質潤滑油を含む。

さらに詳細に述べると、本発明の組成物に使用できる、 天然の潤滑油基本原料は、直留鉱物性潤滑油、す又と、 水ラフィン系、ナフテン系、アスファルト系、 の基本原油からの留地であるか、又は、所受によりの 種のブレンド油が、残渣油、特にアスファルト 酸、 去された残渣油と同様に用いられる。油は、ようルル よされた残渣油と同様に用いまった。 が、フェノール では、フェルのの の油が、例えば、フェノールの の油が、 ジクロロジエチルエーテル、 こトロートンアルデヒドの 溶 蝶を用いる 溶 蝶 抽 出 っ っ し っ っ し し っ っ っ っ っ っ っ っ っ い い 製造される 抽 出 油 であっても よい。 本発明において有用なエステル/アルコール製品を製造するためのポリオール成分との反応に適切な酸は、アミン/アミド摩擦緩和剤に関連して既に記述したものと同じ酸である。

発明の好ましい一つの実施 整様において、酸、例えばオレイン酸、そして、より好ましくは、リシノール酸のようなヒドロキン酸が、ポリオール、例えば、グリセロールと、酸対グリセロールのモル比、2:1において反応する。実際上、酸対ポリオールの比は変化し得る。例えば、酸対ポリオールの比は、約3:1から約1:1まで変化し得る。酸/ポリアミン付加物の場合のように、反応混合物中の酸のモル過剰を維持する必要がある。

組成物

本発明のアミン/アミド及びエステル/アルコール摩擦緩和剤プレンドを潤滑粘度の油に加えて、そのような油組成物により潤滑されたクランクケースを有する内燃機関の燃料経済性を測定したとき、このプレンドは例外的に良好な摩擦減少特性を与えることが明らかになった。

それ故、本発明による摩擦緩和剤の相乗性プレンドは、 各種の添加剤が溶解又は分散する基油を使用する内燃機 関クランクケース調滑油のような油性の物質の中に組込むか溶解させて使用される。

本発明の福滑組成物の製造用として適切な基油は、自動車及びトラックのエンジン、船舶及び鉄道用ジーゼルニンジン等のようなスパーク点火及び圧縮点火の内燃機

潤滑油基本原料の粘度は、100 ℃において一般的に約 2.5 乃至約12、好ましくは、約2.5 乃至約9センチスト ークスであるのが都合がよい。

そこで、本発明で企図された摩擦緩和剤のブレンドは、一般に主要量、すなわち、50重量%より多い量で存在する潤滑油及び一般に少量、すなわち、50重量%未満であるが、当該摩擦緩和剤の存在しない場合より予想外に著しい摩擦減少特性を与えるのに有効な量で存在する摩擦緩和剤のブレンドを含む潤滑油組成物を製造するのに使用できる。選ばれた程類の潤滑油組成物に対する特定の要求を満たすため、その他の従来の添加物を希望に応じ週定して含有させることができる。

本発明の摩擦緩和剤は、油溶性であるか、適切な溶媒の助けにより油に溶解させ得るか、油中に安定に分散に得るかのである。油溶性、可溶性性な分散性ともいう用語を本明細管において可溶性、溶解性、相溶性もものであること、又は油に懸剤し得ることを意味しないであることを意味を動して、摩擦緩和剤は、油が使用されて分別ではない。おはなくて、摩擦緩和剤は、油が使するに十分なるでででで、他の目的とする作用を発揮するに分散し得るではない。の目的とする作用を発揮するに十分は延囲といるではない。なお、必要に応じなののが加剤を含えて、特定の摩擦緩和剤のより高濃度の組込みが可能になることもある。

それ故、有効量のアミン/アミド及びエステル/アル

コール摩擦緩和剤を止み油組成物に組込むことができるが、そのような有効量は、当該潤滑油組成物に、当該組成物の重量を基準として一般的に約0.01万至約2、好ましくは約0.2 乃至約0.5 重量%のアミン/アミド摩擦緩和剤の量を、そして、一般的に約0.01万至約2、好ましくは約0.2 乃至約0.5 重量%のエステル/アルコール摩擦緩和剤の量を供給するのに足りるものであればよい。又、アミン/アミド摩擦緩和剤対エステル/アルコール摩擦緩和剤の重量比は、一般的に約1:10万至10:1、好ましくは約1:2万至2:1であればよい。

本発明の摩擦緩和刺は従来の方法によって潤滑油に組 込むことができる。それ故、これらは、一般的にトルエン又はテトラヒドロフランのような適切な溶解させることがなる。なりなな配合はないできる。このようなでを記される。別の方法として混られる。別の方法として混られる。別の方法として混られる。別の方法として混られる。別の方法として混られる。別の方法として混られる。というない。 和剤を適切な油溶性溶媒及び基油と混合して、経動で、の混合物を得る。 濃縮物は一般に、 濃縮物の重量を と 最 がにして、約20万至約80重量が、好ましくは約20万至約60重量がのブレンドされた摩擦緩和刺及び一般的に約80万至約20重量が、好ましくは約60万至約20重量がの基

本発明の摩擦緩和剤プレンド用の潤滑油基本原料は、 添加剤をその中に組込むことにより選ばれた機能を達成

と接触する金属部分の品質低下を減少させる。腐食防止剤の例は、ジアルキルジチオ燐酸亜鉛、燐硫化炭化水素、及び燐硫化炭化水素とアルカリ土類金属酸化物又はアルキルフェノールをオエステルの存在でで、そこの上のでは、二酸化炭素の存在での、反応による、生成のようなで、のようなで、のオレフィンポリマーの重質のような適切な炭化水素を、5 乃至30重量がの過度でのような適切な炭化水素を、5 乃至300 で F の温度で気にさせて製造される。燐硫化炭化水素の中和は、米固特許第1.969.324 号に開示されている方法により行い得る。

酸化防止剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を減少させるものであり、その劣化は、スラッジ及び金属表面のワニス状の沈複物のような酸化の生成物により証明される。このような酸化防止剤は、好ましくは、 C 。 乃至 C , 2のアルキル倒頗を持つアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、例えば、カルシウムノニルフェノールスルフィド、バリウム・ t - オクチルフェニルスルフィド、ジオクチルフェニルアミン、フェニルーα - ナフチルアミン、燐硫化又は硫化炭化水素などを含む。

潤滑油配合物に加えられ得る適切な追加の摩擦緩和剤の代表例は、脂肪酸エステル及びアミドを開示する米国

するように適合されて、高滑油組成物 (すなわち、配合物) を生成するのが一般的である。

このような配合物に一般に存在する抵加剤の代表例は、分散剤、粘度改良剤、腐食防止剤、酸化防止剤、その他の摩擦緩和剤、消泡剤、磨耗防止剤、流動点降下剤等を含む。

粘度改良剤は、潤滑油に高温及び低温の機作性を与え、 そして潤滑油が高温において安定な剪断応力を保持し、 そしてまた低温において許容できる粘度又は流動性を示 すことを可能にする。

粘度改良剤は、一般的にポリエステルを含む高分子量の炭化水素ポリマーである。粘度改良剤はまた、分散剤の性質の追加のような、他の性質又は機能を含むように応用してもよい。

これらの油溶性粘度改良ポリマーは、ゲル透過クロマトグラフィー又は膜浸透圧測定により決定すると、一般的に10³乃至10⁶、好ましくは10⁴乃至10⁶、例 え ば20.000万至250.000 の数平均分子量を持つ。

通切な粘度改良剤の代表例は、ポリイソブチレン、エチレンとプロピレンの共重合体、ポリメタクリレート、メタクリレート共重合体、不飽和ジカルボン酸とビニル化合物の共重合体及びスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体を含む、本技術分野で知られたいずれかの種類である。

防蝕剤としても知られる腐食防止剤は、潤滑油組成物

特許第3,933,659 号、ポリイソプチエニル無水コハ久酸 - アミノアルカノールのモリブデン錯体を開示する米国 特許第4.176.074 号、二量体化脂肪酸のグリセロールエ ステルを開示する米国特許第4.105.571 号、アルカンホ スホン酸塩を開示する米国特許第3.779.928 号、ホスホ ネートとオレアミドとの反応生成物を開示する米国特許 第3.778.375 号、S- カルボキシアルキレンヒドロカル ビルスクシンイミド、S-カルポキシアルキレンヒドロ カルビルスクシンアミド酸及びそれらの混合物を開示す る米国特許第3.852.205 号、N-(ヒドロキシアルキル) アルケニルスクシンアミド酸又はスクシンイミドを開示 する米国特許第3.879.306 号、ジ- (低級アルキル) 亜 燐酸塩とエポキシドの反応生成物を開示する米国特許第 3.932.290 母及び、燐硫化 8-(ヒドロキシアルキル) ア ルケニルスクシンイミドのアルキレンオキシド付加物を 開示する米国特許第4,028,258 母などに見られる。前述 の引用の開示は、参考として本明細書に組込む。本発明 のアミド/アミン及びエステル/アルコール摩擦緩和剤 のプレンドと組合わせて用いるのに最も好ましい摩擦線 和刺は、また本明細書に参考としてその開示を組込んで いる米国特許第4.344.853 号に開示されているような、 コハク酸エステル、又はそれらの金属塩、ヒドロカルビ ル置換コハク酸又は無水物の金属塩及びチオピスアルカ

分散剤は、使用中の酸化による油不溶物を流体中の懸

過状態に維持し、スラッジが凝集及び沈殿又は金属部分上に沈積するのを防止する。適切な分散剤は、高分子量のポリアリケニルスクシンイミド、例えば、油溶性ポリイソプチレン無水コハク酸の、テトラエチレンペンタミンのようなエチレンアミンとの反応生成物及びそれらのホウ酸処理塩を含む。

流動点降下剤は、流体が流れたり又は注ぎ得る温度を低下させる。このような降下剤はよく知られている。流体の低温流動性を効果的に最適化するこれらの添加剤は、一般的に、C。乃至Cioのジアルキルフマレートビニルアセテート共重合体、ポリメタクリレート及びワックスナフタレンである。泡の制御は、ポリシロキサン系の消泡剤、例えばシリコーン油及びポリジメチルシロキサンにより可能である。

磨耗防止剤は、その名の示す通り、金属部分の磨耗を減少させる。従来の磨耗防止剤の代表は、ジアルキルジチオ燐酸亜鉛、ジアリールジチオ燐酸亜鉛及びスルホン酸マグネシウムである。

これらの多くの添加剤のいくつかは、効果の多重性、例えば、分散剤 - 酸化防止剤を提供できる。この手法はよく知られているので本明細書ではさらに説明を要しない。

組成物は、これらの従来の添加剤を含有するとき、それらの正常な本来の機能を提供するのに有効な量で基油に配合されるのが一般的である。このような添加剤の有

て含有するように配合され、その添加剤パッケージを予めためられた量の基油と混合するとき最終の配である。従って配発明の摩擦緩和剤のブレンドは、活性成分を、合計量で、一般的に約2.5 乃至約90重量%、好ましくは約5万至約50重量%、そして非常に好ましくは約8万至約50重量%、そして非常に好ましくは約8万至約50重量%の適切な比率における添加剤を含有し、残部が基準である、添加剤パッケージを生成するため、その他の超である、添加剤と共に少量の基油又は他の相溶性のある溶媒中に加えることができる。

最終的な配合物は一般的に、約10重量%の添加剤パッケージ及び残部の基油を用いる。

本明細書に記載する当該重量%はすべて、添加剤の活性成分(A. I.)含有量、及び/又は各添加剤のA. I. 重量の和プラス全体の油又は発釈剤の重量に相当する、添加剤パッケージ又は配合物の全重量に基づく。

本発明は次の実施例を参考にすることによりさらに理解されるであろう。この実施例において、配はすべて重量部であり、分子量はすべて特記しない限り数平均分子量であり、そして発明の好ましい実施意様が含まれる。 実施例 1 (アミン/アミド摩接緩和剤の製造)

約 847g (3 モル) のオレイン酸及び189 g (1 モル) のテトラエチレンペンタミン (TEPA) を反応フラス・コに装入した。次に、複合物を、不活性 (N 」) 雰囲気下で約190 でまで加熱し、蒸留により水を除いた。約

効量の代表例を次に例示する。

添加剌	容 雅 %	重量光
粘度改良剤	0.01	1 - 4
肩食防止剤	0.01-1	0.01-1.5
酸化防止剤	0.01-1	0.01-1.5
分散剤	0.1 -7	0.1 -8
流動点分散剤	0.01-1	0.01-1.5
洗净刺/防錆剤	0.01-2.5	0.01-3
消泡剤	0.001-0.1	0.001-0.15
磨耗防止剤	0.001-1	0.001-1.5
摩接缓和剤	0.01-3	0.01-1.5
混淆基油	残部	蒉 部

20時間後、反応は完了したと考えられたので反応混合物を冷却し、濾過した。反応生成物はオレイン酸-TEPA摩擦緩和剤を含み、全酸価(TAN)は約6.0であることが明らかになった。

本発明に基づき製造した摩擦緩和剤プレンドを含む 高滑油配合物の試料を、標準的な球・円筒(ball-on cylinder)試験に付した。摩擦緩和剤を含まないか、本 発明の範囲外の摩擦緩和剤を含む類似の試料配合物も試 験した。

与えられた油配合物の摩擦性能を予測する球-円筒(BOC) 試験は、W. E. ワッデェイ(Paddey)、H. シャウブ (Shaub)、J. M. ペコラード (Pecorard) 及びR. A. カーレイ (Carley)、「インブループド・フューエル・エコノミー・パイア・エンジン・オイルズ (Improved Fuel Economy Via Engine Oils)」、SAEペーパー第780.599 号 (1978年)に記載されている。

この試験は、類・調の界面潤滑の摩擦係数を試験する。これらは燃料効率の良いエンジン油(FEED)選定における「第一段階」の週別手段として用いられている。BOCの条件は、「純粋な」界面・摩擦(BL)を表すものと考えられている。FEEDの週別にこれを用いることが、TFロンストラップ(Loastrup)、H, E, バチェラン(Bacheran)、及びC、R、スミス(Smith)、「テスティング・ザ・フューエル・エコノミー・キャ

ラクタリスティックス・オブ・エンジン・オイルズ (Testing the Fuel Economy Caracteristics of Engine Oils) 」、SAEペーパー第790.949号 (1979年) に記載されている。

BOC装置は基本的に、クロム鋼の回転円筒及びその上に一定の垂直荷重(norsal load)で保持される定位置の鋼球で構成される。円筒は一部試験油に浸漬しており、試験油は円筒の表面に分布する。鋼の球に関する制止力が一次可変示差変圧器(LVDT)により計測され、ストリップチャートに記録される。円筒の磨耗路の断面は、表面輪郭計を用い後に検査される。

B O C 試験条件/パラメーター:

- ロックウェル硬度、62万至64の A I S I 52100 の 合金価技
- ・ロックウェル硬度、20の A I S 1 52100 の合金鋼 円筒
- ・円筒の回転速度 約0.26
- ・周滑刺受器内に湿り空気を泡立たせる
- ・円筒にかかる荷重-4 kg
- 潤滑刺温度-120℃
- ·試験時間-50 分

1 = 界面摩擦係数: u = <u>引く力</u>

垂直荷重のBしは、潤滑刺本体の粘度に依存しないが、 Bしは、潤滑刺の化学的性質及び金属の表面(ピールピ

対する結果を観察した。試験の初期段階(8万至16分間)において、比較配合物3及び配合物4、5及び6のみが、摩擦の減少における有意な効果を示した。第二段階(16万至32分間)において、配合物、4、5及び6の外に比較配合物1も大きな摩擦減少効果を示した。試験期間を総括すると、ロキシオールG11及びオレイン酸が下された。そして、三種類の摩擦緩和剤、ロキシオールG11、グリセリンモノー及びジオレアート及びオレイン酸がである。

前述の結果に基づいて、比較配合物 1、比較配合物 7及び配合物 5 に対し、標準 ASTMシーケンス (sequence) VI試験を行った。

シーケンス VI 試験の手頭(SAE・JI 423、 1988年5月)は、エンジン油を評価し、そして、乗用車、ワゴン車及び軽量(8500ポンドGVW又はそれ未満)トラック用のエネルギー節約エンジン油を識別するために用いられる。推奨されている実施方法(JI 423)は、ある運転条件におけるエネルギー節約特性を持ち、そして、「エネルギー節約」(階層 II)として分類される、エンジン油の格付けを含む。シーケンス VI 試験手類(SAE・JI 423、1988年5月)に規定される定義によれば、エネルギー節約(階層 II)及びエネルギー節約 I(階層 II)のエンジン油は、

一層)に支配される。

球・円筒試験に用いた基油配合物は、精製された基本鉱油、分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤及びジアルキルジチオ燐酸亜鉛耐磨耗剤のみを含む、SG/降層1(Tier I) 10 W 30 クランクケース潤滑油配合物であった。この基本配合物に対し、摩擦緩和剤を加えない場合(対照)の他、次のものを添加した:0.1 重量%のロキシオール(Loxiol) G 11 [ヘンケルコーポレイション(Benkel Corporation)から市販されている、グリセリンモノリシノレエート摩擦緩和剤(比較配合物 1)]、0.2 重量%のグリセリンモノ・及びジーオレエート摩擦緩和剤(比較配合物 2)、0.2 重量%の、実施例1のオレイン酸/TEPA摩擦緩和剤(比較配合物 3)、0.2 重量%のグリセリンモノ・及びジーオレエート及び0.2

%の、実施例1のオレイン酸/TEPAのブレンド(配合物4)、0.1重量%のロキシオールG11、0.2重量%のグリセリンモノ-及びジオレエート及び0.2 重量%のオレイン酸/TEPAからなるブレンド(配合物5)、0.1 重量%のロキシオールG11及び0.2 重量%のオレイン酸/TEPAのブレンド(配合物 6)、又は、0.1 重量%のロキシオールG11及び0.2 重量%のグリセリンモノ-及びジ-オレエートのブレンド(比較配合物7)。

球-円筒試験を120℃において50分行い、各配合物に

ASTMリサーチレポート第RR:PDO2:1204号、「フューエル・エフィシエント・エンジン・オイル・ダイナモメーター・テスト・ディベロップメント・アクティビティーズ、ファイナルレポート、パートⅡ、1985年8月(Fuel Efficient Engine Oil Dynamometer Test Development Activities. Final Report.Part Ⅱ. August 1985)」に記載されている手順を用い、特定のASTM基準油と比較するとき、燃料消費量の少ないことを実証する潤滑剤である。

シーケンス VI の手順は、候補の油の燃料消費を、等価燃料経済性改善 (Equivalent Fuel Economy Improvement) (EFEI) に関し、ASTM・HR (高基準) SAE 2017-30 ニュートニアン (Newtonian) 油のそれと次の式:

EFEI = <u>[0.65 (段階 150)+ 0.35 (段階 275)-0.61</u> 1.38

により比較する

この式は、 5 - 車手順 [1986年、 A S T M ブック・オブ・スタンダード (Book of Standards) のポリューム 05.03 の D - 2 プロポーザル P 101 として公開された]として知られ、エネルギー節約 (階層 I) のカテゴリーを満たすエンジン油を評価するためだけの代替方法である古い手順の二つの段階において得られたデータを変換するのに用いられる。

5 - 車手頭を用い、階層 I のエネルギー節約要求を満

特表平5-509125 (10)

シーケンス VI 試験からの等価燃料経済性改善(EFEI)は、前述の格付けの D-2プロポーザルP102 の限度を満たさなければならないが、 5-車手順にのみ透用される L C L 95の要求は除外される。エネルギー節約 II として分類されるべき候補油に対し、前述の、そして 第 1 図に グラフ で示す 等価 燃料経済性 改善(EFEI)は、HR-2と比較するとき最小 2.7%でなければならない。

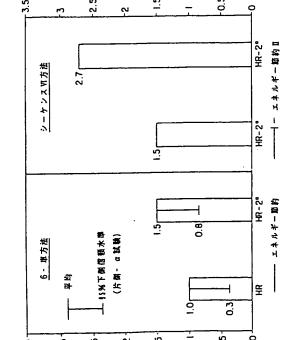
それ故、「エネルギー節約」(階層I)として分類されるエンジン油は乗用車、ワゴン車及び軽量トラックの燃料経済性を、標準の試験手順において、標準の基準油より1.5 %以上のEFEIを改善するように処方される。

¥R(HR-2°) からの変化百分率

また、「エネルギー節約 II」(階層 II)として分類される油は、乗用車、ワゴン車及び軽量トラックの燃料経済性を、頻準の試験手順において頻準の基準油より2.7%以上のEFEIを改善するように処方される。勿論、「エネルギー節約」又は「エネルギー節約II」と頻識されたエンジン油を使用する個々の車の運転者により達成される実際の燃料経済性は異なる。何故なら、車及びまれる実際の燃料経済性は異なる。何故なら、車及びエンジンの種類、エンジン製造上の相違、エンジンの機械的条件及び保守、以前に使用した油、運転条件及び運転の習慣を含む多くの要因があるからである。

シーケンス VI 試験の結果、比較配合物 1 に対して 2.47の E F E I %、比較配合物 7 に対して 2.65の E F E I %、配合物 5 に対して 2.86の E F E I %であった。それ故、本発明の摩擦緩和剤のブレンドは、階層 II の燃料経済性、すなわち、約 2.7 以上の E F E I %を違成するため使用できることは明白である。

当業者にとって明白なように、上記の開示及び例示のための実施例、表及び説明に基づき、発明の各種の改良を行うか退及することは可能であるが、それらは開示の範囲又は下記の請求項に記載する発明の範囲から逸脱するものではない。



gphs w/HR - gphs. w/ 試験油×100

sphm v/HR

F16.

要 約 書

内燃機関のクランクケースを潤滑するために使用する 潤滑油に、アミン/アミド摩擦緩和剤及びエステル/ア ルコール摩擦緩和剤の共同性ブレンドを加えることによ り、内燃機関の燃料経済性を改善することができる。

特表平5-509125 (11)

			US 91/05392
L CLASSIFICATION OF SUM		***************************************	
Int.C1.5 C 10 M 129:76 C 10 H 133:16	C 10 H 133/02 C 1	0 H 141/06 //(C 10 H 141/ 0 H 133/02 C 10 H 133/ 0 N 40:25	/06 :08
ļ	M		
Cambridge Service		O-Paris Specials	
Int,C1.5	C 10 M		
	Description for the control of the c	ter Michael Demogram re females is the Francisco Security of	
			_
IS. DOCUMED/TS COMBIDELED			
Company of Da		n, of the resemps passages 17	Ranner or Class half
	305538 (IDENITSU KOSAN March 1989, see the wh		1-7,10, 11 8,9,12
	390948 (SHELL) 25 Janu see the whole document	ıry	8,9
Y GB,A,20 see th	034748 (ETHYL) 11 June e whole document	1980.	12 8.9
Y FR.A.24	144706 (CHEVRON) 18 Ju	ly 1980,	12
	097813 (EXXON) 10 November the whole document	mber ' -/-	12
**Special straightful of a beautiful of a straightful of a beautiful of a beautif			
TV. CENTERCATION			
23-10-1		0 9. 12. 91	a Amon
	N PATENT OFFICE	o Topi Bia	Nurie TÓRIBIO
TOTALISM TO THE STATE OF THE ST			

EL 000.340	WIS COMMUNEAUS TO ME RELEVANT CONTINUED FROM THE SECOND SHEETS	PCT/US 91705392
	Charge of Dissesser, was before, when property of the Street Property	1
A		1-11
ı		1 1-11
	EP.A.0335701 (ETHYL) 4 October 1989.	1-7.10,
- 1	see Claims; page 4	11
- 1		8,9
		1 .
- 1	GB,A,2034747 (ETMYL) 11 June 1980, see the whole document	12
- 1	AND THE WINDS CONTINUED IN	ľ
- 1		
1		
		1
Ţ		i i
- 1		1
Ì		1
		1
- 1		i
		•
- 1		1
- [
		1
1		ŀ
1		į.
1		ł
ł		
- 1		
- 1		į
- 1		
- !		
- [
ł		
- 1		
- 1		
- 1		
- 1		l l
- 1		
- 1		
ı		
- 1		1
ſ		
- 1		Į.

国 祭 調 査 報 告

US 9105392 SA 50336

The mater into the potent fourly number retains to the petent documents that in the observaments and in the formation of the person of the Corperan Patter CDP for on 13/11/91

Potent dominant cloud is march report	Parkers days	Popul South monter(s)	Production date
EP-A- 0305538	08-03-89	WO-A- 8806616	07-09-88
FR-A- 1390948		BE-A- 637871 DE-A.C 1444904	27-02-69
		GB-A- 984409	
		HL-C- 131916 HL-A- 283779	
GB-A- 2034748	11-06-80	US-A- 4208293	17-06-80
	*	BE-A- 879884	07-05-80
		CA-A- 1136608	30-11-82
		DE-A,C 2945850	14-05-80
		FR-A.B 2440986	06-06-80
		JP-C- 1354026	24-12-86 20-05-80
		JP-A- \$5066996 JP-B- 61021517	27-05-86
		US-A- 4439336	27-03-84
FR-A- 2444706	18-07-80	CA-A- 1157846	29-11-83
		DE-A- 2949910	03-07-80
		GB-A,B 2038356	23-07-80
		JP-A- 55084394	25-06-80
GB-A- 2097813	10-11-82	AU-B- \$54024	07-08-86
		AU-A- 8340582	11-11-82
		BE-A- 893083	05-11-82
	•	CA-A- 1174660	18-09-84 13-01-83
		DE-A- 3216390 FR-A.B 2505355	12-11-82
		JP-A- 57187394	18-11-82
		NL-A- B201866	01-12-82
		US-A- 4683069	28-07-87
EP-A- 0335701	04-10-89	US-A- 4960530	02-10-90
		US-A- 5028345	02-07-91
		EP-A- 0335702	04-10-89
		JP-A- 1299892	04-12-89
		JP-A- 1304185	07-12-89
		US-A- 4960528	02-10-90
		•	

国際調査報告

US 9105392 SA 50336

This paper lies the potent family powders relating to the patent documents also in the above-contained immunicated south report. The members are as according to the Language Patent Office LDP (for on 13/11/2).

Proper derivates about in marrie report	Public stores date	Parama faculty manufacture(1)	Petherina
G8-A- 2034747	11-06-80	US-A- 4201684 BE-A- 879853 CA-A- 1131885 DE-A,C 2945851 FR-A,B 2440987 JP-C- 1289196 JP-A- 55102693 JP-B- 60011997	06-05-80 06-05-80 19-10-82 14-05-80 06-06-80 14-11-85 06-08-80 29-03-85
			Ÿ

第1頁の続き

®Int. Cl.⁵

識別記号 庁内整理番号

//(C 10 M 141/06 129:72 129:76

129: 76 133: 16) C 10 N 30: 06 40: 25

@発 明 者 ブロツク、リカルド・アルフレ

۴

@発 明 者 リア、ジャック

@発 明 者 パックマン、ハロルド・エリッ

⑫発 明 者 ハロルド、シアウブ

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07076、スコッチ・プレ

インズ、アツシユブルツク・ドライブ 1532

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 08816、イースト・ブラ

ンスウイツク、ジェンセン・ストリート 61

アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州 07901、サミツト、ウツ

ドランド・ドライブ 47、アパートメント 208

アメリカ合衆国、ニユー・ジャージー州 07922、パークレー・ハ

イツ、リッジ・ドライブ 45